

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-3221

(43)公開日 平成8年(1996)1月9日

|                          |      |        |     |        |
|--------------------------|------|--------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. <sup>4</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 F 8/12             | MGG  |        |     |        |
| B 0 1 F 17/52            |      |        |     |        |
| C 0 8 F 216/06           | MKV  |        |     |        |
| D 2 1 H 17/36            |      |        |     |        |

D 2 1 H 3/ 44

審査請求 有 発明の数 2 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平7-94344  
 (62)分割の表示 特願昭60-259160の分割  
 (22)出願日 昭和60年(1985)11月18日

(71)出願人 000004101  
 日本合成化学工業株式会社  
 大阪府大阪市北区野崎町9番6号  
 (72)発明者 堤 修司  
 滋賀県草津市野村町759-11  
 (72)発明者 山口 義郎  
 大阪府枚方市香里ヶ丘8-12-2  
 (72)発明者 伊藤 義明  
 兵庫県伊丹市昆陽字佐藤前22-1  
 (74)代理人 弁理士 大石 征郎

(54)【発明の名称】 ポリビニルアルコール系ポリマーおよびその製造法

(57)【要約】

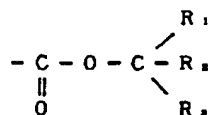
【目的】 変性成分としてアルキル基が2級または3級である特定のイタコン酸モノアルキルエステルを用いて共重合およびケン化を行うことにより、新規なポリビニルアルコール系ポリマーを得ることを目的とする。

【構成】 イタコン酸モノエステル単位 (A) およびビニルアルコール単位 (B) を必須単位として含み、酢酸ビニル単位 (C) を任意単位として含むポリビニルアルコール系ポリマーであって、前記イタコン酸モノエステル単位 (A) の2つのカルボキシル基のうち一方が特定構造のエステルを形成し、他方が遊離のカルボキシル基またはその塩を形成しているものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イタコン酸モノエステル単位（A）およびビニルアルコール単位（B）を必須単位として含み、酢酸ビニル単位（C）を任意単位として含むポリビニルアルコール系ポリマーであって、前記イタコン酸モノエステル単位（A）の2つのカルボキシル基のうち的一方が

【式1】



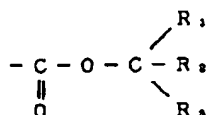
（ただし、R<sub>1</sub> は水素、アルキル基またはアリール基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> はアルキル基またはアリール基を表わす）で示されるエステルを形成し、他方が遊離のカルボキシル基またはその塩を形成しているポリビニルアルコール系ポリマー。

【請求項2】 ポリマー中のイタコン酸モノエステル単位（A）の割合が0.2～20モル%であり、ポリマー中のビニルアルコール単位（B）と酢酸ビニル単位（C）との合計の割合がその残余であってかつビニルアルコール単位（B）と酢酸ビニル単位（C）との合計量に対するビニルアルコール単位（B）の割合が10～100モル%である請求項1記載のポリビニルアルコール系ポリマー。

【請求項3】 ビニルアルコール単位（B）と酢酸ビニル単位（C）との合計量に対するビニルアルコール単位（B）の割合が65～99.5モル%である請求項2記載のポリビニルアルコール系ポリマー。

【請求項4】 2つのカルボキシル基のうち的一方が

【式2】



（ただし、R<sub>1</sub> は水素、アルキル基またはアリール基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> はアルキル基またはアリール基を表わす）で示されるエステルを形成し、他方が遊離のカルボキシル基またはその塩を形成しているイタコン酸モノエステル（a）と酢酸ビニル（c）とを共重合した後、これをケン化することを特徴とするポリビニルアルコール系ポリマーの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特定のイタコン酸モノエステル単位を導入した新規ポリビニルアルコール系ポリマーおよびその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリビニルアルコールは、従来より紙の表面サイズ剤、ビニル化合物の乳化または懸濁重合時に使用する分散安定剤として広く使用されているが、単に

ポリ酢酸ビニルをケン化して得られるポリビニルアルコールでは品質的に満足しえない場合が多い。

【0003】 そこで、ポリビニルアルコールを種々のモノマーを用いて共重合変性しようとする試みがなされており、たとえばエチレン性不飽和カルボン酸系モノマーで共重合変性する方法、アルキルビニルエーテルで共重合変性する方法、α-オレフィンで共重合変性する方法、飽和分岐脂肪酸ビニルで共重合変性する方法、あるいはこれらを組合せた方法などが提案されている。

10 【0004】 このうち、ポリビニルアルコール中にエチレン性不飽和カルボン酸系モノマーを導入したものは、紙の表面サイズ剤として汎用されており、ポリビニルアルコール中に疎水性基とカルボキシル基を導入したものは、界面活性剤としての機能が期待できるので、ビニル化合物の乳化重合時または懸濁重合時に使用する安定剤として興味が持たれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ポリビニルアルコール中にエチレン性不飽和カルボン酸系モノマーを導入した紙の表面サイズ剤は、これを導入しないポリビニルアルコールに比すれば良い結果を示すものの、その透気度や吸油度をさらに改善することが望まれている。

【0006】 また、ポリビニルアルコールに疎水性基を導入する場合は、その疎水性基の導入量を多くしていくと、ポリマーの水に対する溶解性が低下し、分散安定剤その他所期の用途への利用ができなくなることがある。

30 【0007】 なお、本発明者らは、ポリビニルアルコールに疎水性基とカルボキシル基を導入すべく、エチレン性不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステルであって、そのアルキル基が1級アルコールのアルキルエステルであるもの各種について酢酸ビニルと共重合させ、ついでケン化することを試みたが、このものはケン化反応時にアルキル基が脱離してカルボキシル基またはラクトンになりやすく、疎水基導入の目的が果たせなかった。

【0008】 本発明は、変性成分としてアルキル基が2級または3級である特定のイタコン酸モノアルキルエステルを用いて共重合およびケン化を行うことにより、新規なポリビニルアルコール系ポリマーを得るべく鋭意研究を重ねた結果到達したものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

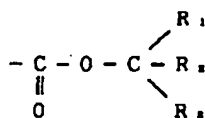
ポリビニルアルコール系ポリマー

本発明のポリビニルアルコール系ポリマーは、イタコン酸モノエステル単位（A）およびビニルアルコール単位（B）を必須単位として含み、酢酸ビニル単位（C）を任意単位として含むポリビニルアルコール系ポリマーであって、前記イタコン酸モノエステル単位（A）の2つのカルボキシル基のうち的一方が下記の式で示されるエステルを形成し、他方が遊離のカルボキシル基またはそ

の塩を形成しているものである。

【0010】

【式3】

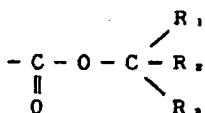


【0011】（ただし、 $\text{R}_1$  は水素、アルキル基またはアリール基、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  はアルキル基またはアリール基を表わす）

【0012】イタコン酸モノエステル単位（A）の2つのカルボキシル基のうちの一方は、上述のように、下記の式で示されるエステルを形成している。

【0013】

【式4】



【0014】ここで $\text{R}_1$  は水素、アルキル基またはアリール基であり、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  はアルキル基またはアリール基であるから、上式で示される基は2級または3級となる。ここでアルキル基としては、炭素数が1～10程度のアルキル基（特に炭素数が1～8のアルキル基）やシクロアルキル基があげられ、アリール基としてはフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基があげられる。

【0015】ビニルアルコール単位（B）は、酢酸ビニル単位（C）をポリマー中に導入してから、この酢酸ビニル単位（C）をケン化することにより得られる。ケン化が完全になされれば、ポリマー中の酢酸ビニル単位（C）は消失することになる。

【0016】上記ポリマーの各単位の割合は任意に設定できるが、実用上からはその割合を次のように定めるのが好ましい。

【0017】すなわち、ポリマー中のイタコン酸モノエステル単位（A）の割合が0.2～20モル%であり、ポリマー中のビニルアルコール単位（B）と酢酸ビニル単位（C）との合計の割合がその残余であってかつビニルアルコール単位（B）と酢酸ビニル単位（C）との合計量に対するビニルアルコール単位（B）の割合が10～100モル%、好ましくは65～99.5モル%であるように各単位の割合を設定する。

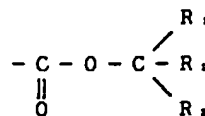
【0018】各単位の割合を上記のように選べば、ポリマー中に適度の疎水性基と親水性基とが導入され、紙の表面サイズ剤、重合性モノマーの乳化重合時または懸濁重合時に使用する分散安定剤、その他の目的に適したポリマーが得られる。

【0019】ポリビニルアルコール系ポリマーの製造法  
上述のポリビニルアルコール系ポリマーは、2つのカルボキシル基のうちの一方が下記の式で示されるエステル

を形成し、他方が遊離のカルボキシル基またはその塩を形成しているイタコン酸モノエステル（a）と酢酸ビニル（c）とを共重合した後、これをケン化することにより製造される。

【0020】

【式5】

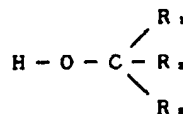


【0021】（ただし、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  は前記と同じ）

【0022】このようなイタコン酸モノエステル（a）は、イタコン酸または無水イタコン酸あるいはこれらの酸ハロゲン化物を、下記の式で示されるアルコールと無触媒下または適当な触媒（硫酸、塩酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸等のプロトン酸）の存在下に反応させることにより取得される。

【0023】

【式6】



【0024】（ただし、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  は前記と同じ）

【0025】このようなアルコールとしては、ジメチルカルビノール、ジエチルカルビノール、メチルエチルカルビノール、ジ $n$ -プロピルカルビノール、ジイソプロピルカルビノール、メチル $n$ -プロピルカルビノール、メチルイソプロピルカルビノール、エチル $n$ -プロピルカルビノール、エチルイソプロピルカルビノール、ジブチルカルビノール、ジアミルカルビノール、メチルヘキシルカルビノール、ジヘキシルカルビノール、ジオクチルカルビノール、ジシクロヘキシルカルビノール、ジベンジルカルビノール、ジフェニルカルビノールなどの2級アルコール、トリメチルカルビノール、トリエチルカルビノール、メチルジエチルカルビノール、ジメチルエチルカルビノールなどの3級アルコールが例示され、特に入手の容易さの点から2級アルコールが好ましい。

【0026】なお、上記イタコン酸モノエステル（a）および酢酸ビニル（c）以外に、本発明の趣旨を損なわない限りで、他の共重合可能なモノマー成分、たとえば、エチレン性不飽和モノカルボン酸（アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等）またはそのエステル、エチレン性不飽和ジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等）またはそのジエステルや無水物、酢酸ビニル以外のビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、パ-サチック酸ビニル等）、アミド系モノマー（アクリル

アミド、メタクリルアミド等)、ニトリル系モノマー(アクリロニトリル、メタクリロニトリル等)、 $\alpha$ -オレフィン、ビニルエーテル、アリル化合物(アリルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸カリウム、ジアリルジメチルアンモニウムハライド等)などを少量共重合させてもよい。

【0027】イタコン酸モノエステル(a)と酢酸ビニル(c)(あるいはこれらと他のモノマー成分)の共重合反応は、溶媒の不存在下に行うこともできるが、通常は適当な溶媒、特にメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコール、なかんずくメタノールの存在下に行う。各成分は一括仕込みして重合に供してもよく、間けつ的にあるいは逐次的に仕込みを行いながら反応を進行させてもよい。

【0028】重合触媒としては、アゾイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシドをはじめ通常のラジカル重合触媒が用いられる。

【0029】反応温度は58~65℃程度とすることが多い。

【0030】重合反応終了後は、必要に応じ残存モノマーを追いついてから、系を適当な濃度の溶媒(アルコール、ケトン、ベンゼンなど)溶液に調整した状態で、水酸化アルカリ、アルカリ金属アルコラートなどのアルカリ触媒または無機酸などの酸触媒の存在下に、常温ないし加温下(20~50℃程度)にケン化反応を遂行する。ケン化反応の進行と共にケン化物が析出するが、ケン化度が小さいときや用いる溶媒の種類によってはケン化反応物が析出しないこともある。ケン化終了後必要に応じケン化反応物を粉砕し、また必要に応じ中和し、アルコールなどで洗浄してから乾燥すれば、目的とするポリビニルアルコール系ポリマーが取得できる。このケン化反応により、ポリマー中に導入された酢酸ビニル単位(C)はビニルアルコール単位(B)になる。また、ポリマーに導入されたイタコン酸モノエステル単位(A)のうちエステル化されていない方のカルボキシル基は、使用触媒の種類、中和条件、洗浄条件等により遊離のカルボキシル基になる場合とその塩になる場合とがある。

【0031】なおこの場合、ビニルアルコール単位(B)と酢酸ビニル単位(C)との合計量に対するビニルアルコール単位(B)の割合が100モル%近くになると、つまりケン化を完全に近く進めると、イタコン酸モノエステル単位(A)中の-CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>基の一部分が対応するアルコールとして脱離する傾向があるので、ビニルアルコール単位(B)と酢酸ビニル単位(C)との合計量に対するビニルアルコール単位(B)の割合は99.5モル%以下に留めることが望ましい。特に好ましい範囲は、65~99モル%である。

【0032】ポリビニルアルコール系ポリマーの紙加工剤、特に紙の表面サイズ剤としての用途

上記で得られたポリビニルアルコール系ポリマーは、紙

の表面サイズ剤として特に有用である。すなわち、このポリビニルアルコール系ポリマーの水溶液を紙に塗工して表面サイジングを行った場合、従来この目的に汎用されているカルボキシル基変性ポリビニルアルコール等に比し、透気度、吸油度が格段にすぐれている。

【0033】上記ポリビニルアルコール系ポリマーを紙の表面サイズ剤の用途に用いる際には、一般に水に溶解して用いられるが、溶剤系でも使用可能である。溶剤の種類は、変性量、ケン化度、その他樹脂物性に応じて適宜選択される。

【0034】サイズ剤は、上記ポリビニルアルコール系ポリマーを溶媒と混合することによって調製される。

【0035】サイズ剤中のポリマーの濃度は目的に応じて適宜調節すればよいが、作業性等を考慮して通常は1~20重量%程度の範囲から選択することが多い。

【0036】サイズ剤には、必要に応じてグリオキザール、尿素樹脂等の耐水化剤、消泡剤、離型剤、界面活性剤、防腐剤、防虫剤、防錆剤、増粘剤等の公知の添加剤を添加することもでき、また、他の従来公知の紙サイズ剤、たとえばポリビニルアルコール、デンプン、カルボキシメチルセルロース、アクリル系ラテックス、SBRラテックスなどを混合することができる。

【0037】サイズ剤を塗被する紙としては、たとえばマニラボール、白ボール、ライナー等の板紙、一般上質紙、グラビア用紙などの印刷用紙などが好適に用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0038】紙にサイズ剤を塗被するにあたっては、サイズプレスコート、ロールコーター法、エアードクター法、ブレードコート法など公知の任意の方法が採用される。そして、サイズ剤の塗被量は、本発明のポリビニルアルコール系ポリマーが固形分換算で0.1~5g/m<sup>2</sup>、特に好ましくは0.5~3g/m<sup>2</sup>程度となるようにすることが好ましい。もちろんこのような方法に限らず、パルプ分散液中にサイズ剤を投入して抄紙する内部サイズ法、あるいは粉末状、繊維状のサイズ剤を紙中に混入させる方法なども採用できる。

【0039】本発明のサイズ剤は主として上記したようにクリアーコーティング剤として使用されるが、顔料コーティング用のバインダーとしても好適に利用しうる。顔料としては、クレー、炭酸カルシウム、カオリン、ケイソウ土、酸化チタン、サチン白などの公知の顔料が使用される。

【0040】ポリビニルアルコール系ポリマーの分散安定剤としての用途

上記で得られたポリビニルアルコール系ポリマーは、イタコン酸モノエステル単位(A)によりカルボキシル基と疎水性基とが同時にポリマー内に導入されて界面活性能を有するようになるので、乳化または懸濁に使用する分散安定剤としても有用であり、この分散安定剤は従来のポリビニルアルコール系分散安定剤やその他の分散安

定剤に比しすぐれた性質を有する。特に乳化剤として用いるときは、エマルジョンの保存安定性、希釈安定性、凍結-融解安定性等においてその効果が飛躍的に向上し、また、懸濁剤とするときは、たとえばポリ塩化ビニル樹脂粒子の粒度分布、可塑剤吸収性、空隙率等が著しく向上する。

【0041】分散安定剤の用途において最も工業的な利用価値の高いものは、乳化重合時の乳化剤、あるいは懸濁重合時の懸濁剤である。

【0042】かかる用途に用いる場合も、イタコン酸モノエステル単位(A)中の疎水性基および親水性基の量およびビニルアルコール単位(B)の含有量等によって水可溶性となったり、水不溶性となったりするが、いずれも分散安定剤として使用可能である。すなわち、水溶性の範囲の本発明のポリマーを用いて水媒体中で重合を行う場合は、それ単独で使用することはもちろん、必要に応じて他の水溶性高分子物質と組合せて用いることができる。一方、それ単独では水不溶性の範囲のポリマーを用いて重合を行う場合には、他の水溶性高分子と組合せて、あるいは親水性を付与することが可能な共重成分、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩をさらに共重合させて水可溶性に変換させて用いることもできる。

【0043】前記組合せ可能な水溶性高分子としては、平均ケン化度60~100モル%、平均重合度100~3000のポリビニルアルコールまたはその誘導体が代表的なものとしてあげられる。ここでポリビニルアルコールの誘導体としては、カルボニル基含有ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールのホルマール化物、アセタール化物、ブチラール化物、ウレタン化物、スルホン酸、カルボン酸等とのエステル化物などがあげられる。さらに、ビニルエステルおよびそれと共重合可能なモノマーとの共重合体のケン化物があげられ、該モノマーとしては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、 $\alpha$ -オクテン、 $\alpha$ -ドデセン、 $\alpha$ -オクタデセン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸などの不飽和酸類あるいはその塩あるいはモノまたはジアルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩類、アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等があげられる。

【0044】前記組合せ可能な水溶性高分子としては、このほか、各種アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシアルキルセルロースなどのセルロース系高分子、デンプン、トラガント、ペクチン、

グルー、アルギン酸またはその塩、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸またはその塩、ポリメタクリル酸またはその塩、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、酢酸ビニルとマレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等不飽和酸との共重合体、スチレンと上記不飽和酸との共重合体、ビニルエーテルと上記不飽和酸との共重合体およびこれらの共重合体の塩類またはエステル類があげられる。

【0045】乳化重合を実施するにあたっては、水、分散安定剤および重合触媒の存在下に重合性モノマーを一時または連続的に添加して、加熱、かくはんする如き通常の乳化重合法がいずれも実施しうる。分散安定剤の使用量としては、その種類、要求されるエマルジョンの樹脂分等によって多少異なるが、通常乳化重合反応系の全体に対して1~8重量%程度の範囲から選択される。重合触媒としては、普通過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等がそれぞれ単独または酸性亜硫酸ナトリウムと併用して、さらには過酸化水素-酒石酸、過酸化水素-鉄塩、過酸化水素-アスコルビン酸-鉄塩、過酸化水素-ロンガリット-鉄塩などのレドックス系触媒が用いられる。重合温度は30~80℃の範囲から選択される。

【0046】また、上記乳化剤は単独使用のみならず、前述のように各種の水溶性高分子との併用も可能である。さらに、ポリオキシエチレンアルキルエーテル型、ポリオキシエチレンアルキルフェノール型、ポリオキシエチレン多価アルコールエステル型、多価アルコールと脂肪酸とのエステル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン系界面活性剤、高級アルコール硫酸塩、高級脂肪酸アルカリ塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ナフタリンスルホン酸塩ホルマリン縮合物、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、高級アルコールリン酸エステル塩等のアニオン界面活性剤を併用することもできる。上記乳化剤と界面活性剤の併用に際してその混合割合は、ポリマー/界面活性剤=20/1~1/20(重量比)が適当である。これらは必ずしも混合して用いる必要はなく、重合の初期に一成分を用い、重合の途中で他成分を追加する等任意の方式が可能である。さらにフタル酸エステル、リン酸エステル等の可塑剤、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等のpH調整剤も併用される。

【0047】乳化重合の対象となる重合性モノマーとしては、エチレン性不飽和モノマー、ブタジエン系モノマーがあげられる。エチレン性不飽和モノマーとしては、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、スチレン、エチレン等があげられ、これらの単独重合または共重合が実施しうる。

【0048】なかんずくアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル等のアクリル系モノマーを単独重合または共重合する場合、機械的安定性、放置安定性、顔料混和性等が特に良好なエマルジョンが得られるので、アクリル系モノマーの乳化重合の場合が特に重要である。

【0049】ブタジエン系モノマーとしては、ブタジエン-1, 3、2-メチルブタジエン-1, 3、2, 3-ジメチルブタジエン-1, 3、2-クロロブタジエン-1, 3などがあり、これらは単独またはエチレン性不飽和モノマーと混合して用いられる。これらの中での、ブタジエン-1, 3とスチレンと(メタ)アクリル酸、ブタジエン-1, 3とアクリロニトリル、ブタジエン-1, 3とアクリロニトリルとスチレン、ブタジエン-1, 3とアクリロニトリルと(メタ)アクリル酸エステル、ブタジエン-1, 3とメタクリル酸メチル、ブタジエン-1, 3とメタクリル酸メチルと(メタ)アクリル酸の組合せで重合を行うのが有利である。

【0050】懸濁重合する際には、通常、水媒体に分散安定剤を添加し、ビニル系モノマーを分散させて油性触媒の存在下で重合を行う。分散安定剤は粉末のままあるいは溶液状にして水媒体に加えられる。使用量は、モノマーの重量に対し0.005~5重量%とするのが通常である。溶液状で加える場合は、水溶液にしてあるいはアルコール、ケトン、エステル等の有機溶媒に溶かした溶液として加えられる。分散安定剤は重合の初期に一括仕込みしても、また重合の途中で分割して仕込んでよい。

【0051】使用される触媒は、油性の触媒であればいずれでもよく、たとえばベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシドあるいはこれらの混合物が使用される。

【0052】重合温度は、30~70℃の範囲から選択される。

【0053】重合時に助剤として各種界面活性剤あるいは無機分散剤等を適宜併用することも可能である。

【0054】懸濁重合の対象となるモノマーとしては、塩化ビニルの単独重合のみではなく、これと共重合可能なモノマー、たとえばハロゲン化ビニリデン、ビニルエーテル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸またはその無水物、エチレン、プロピレン、スチレン等との共重合物にも好適であり、さらに塩化ビニル用に限らず、スチレン、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル等任意のビニル化合物の懸濁重合に使用することができる。

【0055】さらに本発明の分散安定剤においては、水性媒体中で乳化剤としてノニオン性あるいはアニオン性の各種界面活性剤を単独または混合してまたは各種の水

溶性保護コロイドを用いて重合性モノマーを乳化重合して製造される水性エマルジョンに、前述した分散安定剤を添加することによっても、放置安定性、凍結融解安定性、希釈安定性等を顕著に向上させることができる。

【0056】また、後乳化方式によりエマルジョンを製造するにあたって、本発明の分散安定剤は有用である。この場合は、分散安定剤を水に溶解し、これに溶液状あるいは熔融状の樹脂を滴下しかくはんするか、熔融状態の樹脂中に分散安定剤水溶液を滴下しかくはんすればよい。エマルジョン化にあたり加熱等の措置は特に要求されないが、必要であれば45~85℃程度に加熱すればよい。乳化する物質には特に限定はなく、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、尿素-ホルムアルデヒド初期縮合物、フェノール-ホルムアルデヒド初期縮合物、アルキッド樹脂、ケテンダイマー、ロジン、シリコン樹脂、ワックス、ポリプロピレン、ポリエチレン、アスファルト等があげられる。必要とあれば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル型、ポリオキシエチレンアルキルフェノール型、多価アルコールエステル型等のノニオン界面活性剤、または高級アルキルアミン塩等のカチオン界面活性剤をはじめとし、前記した乳化重合時に使用される各種界面活性剤を併用することができる。また、これらの界面活性剤は乳化対象物の方に混合しておくことも可能である。さらにフタル酸エステル、リン酸エステル等の可塑剤、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等のpH調製剤も併用することができる。

【0057】かくして得られるエマルジョンには、増粘等の目的で前述したようなその他の水溶性高分子物質を添加することも可能である。その添加量は通常エマルジョンに対して固形分換算で5~500重量%の範囲が適当である。

【0058】また、エマルジョンにはさらに必要に応じて架橋剤、耐水化剤、顔料、分散剤、消泡剤、油剤等を適宜混合しうる。

【0059】得られるエマルジョンは、紙加工剤、接着剤、塗料、繊維加工剤、化粧品、土木建築原料等として有用である。

【0060】ポリビニルアルコール系ポリマーの用途  
上記で得られたポリビニルアルコール系ポリマーは、紙の表面サイズ剤、重合性モノマーの乳化重合時または懸濁重合時に使用する分散安定剤のほか、従来ポリビニルアルコールが用いられている種々の用途に使用することができる。

【0061】かかる用途をまとめれば次の通りである。

【0062】(1)被覆剤関係

紙のクリアーコーティング剤、紙の顔料コーティング剤、紙の内添サイズ剤、繊維製品用サイズ剤、経糸糊剤、繊維加工剤、皮革仕上げ剤、塗料、防曇剤、マイクロカプセル用壁剤

【0063】(2)分散安定剤関係

塗料、墨汁、水彩カラー、接着剤等の顔料分散安定剤、エチレン性不飽和モノマー、ブタジエン系モノマーの乳化重合用乳化剤、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル等の各種ビニルモノマーの懸濁重合用分散安定剤、ポリオレフィン、ポリエステル樹脂等疎水性樹脂、エポキシ樹脂、パラフィン、ピチウメン等の後乳化剤

#### 【0064】(3) 成形物関係

繊維、フィルム、シート、パイプ、チューブ、防漏膜、暫定皮膚、ケミカルレース用の水溶性繊維

#### 【0065】(4) 接着剤関係

木材、紙、アルミニウム箔、プラスチック等の接着剤、再湿剤、不織布用バインダー、繊維状バインダー、石膏ボードや繊維板等各種建材製造用バインダー、各種粉体造粒用バインダー、セメントやモルタル用添加剤、ホットメルト型接着剤、染料固着剤、アミノ樹脂系接着剤の改良剤

#### 【0066】(5) 疎水性樹脂用ブレンド剤関係

疎水性樹脂の帯電防止剤および親水性付与剤、複合繊維、フィルムその他成形物用添加剤

#### 【0067】(6) 増粘剤関係

各種エマルジョンの増粘剤

#### 【0068】(7) 凝集剤関係

水中懸濁物および溶存物の凝集剤、パルプスラリーのろ水性向上剤

#### 【0069】(8) 土壌改良剤

#### 【0070】(9) 感光剤、感電子剤

#### 【0071】(10) イオン交換樹脂、イオン交換膜

#### 【0072】(11) キレート性樹脂

【0073】(12) ヘアスプレー、セッティングローション等の化粧料

#### 【0074】(13) メッキ浴助剤、防錆剤

#### 【0075】

【作用】本発明のポリマーにおいて、イタコン酸モノエステル単位(A)は、ポリマー中に疎水性基とカルボキシル基とを同時に導入する役割を果たし、ビニルアルコール基(B)とビニルエステル基(C)とは、ポリマーの骨格を形成すると共に、水溶性や接着性を調節する役割を果たす。そしてこれら各単位の組合せにより、紙の表面サイズ剤、分散安定剤、その他の目的に最適のポリマー構造となる。

#### 【0076】

【実施例】次に、実施例をあげて本発明をさらに説明する。以下「部」とあるのは重量部である。

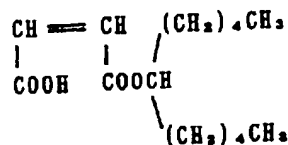
#### 【0077】ポリビニルアルコール系ポリマーの製造製造例1(参考例)

無水マレイン酸9.8部、ジ $n$ -アミルカルビノール1.72部および硫酸0.2部をフラスコに仕込み、かくはん下に80℃で6時間反応を行った。無水マレイン酸とジ $n$

ーアミルカルビノールの仕込みモル比は1:1である。反応終了後、反応物を再結晶することにより、下記の式で示される化合物(a)が得られた。反応率は100%、収率は85%であった。

【0078】

【式7】



【0079】重合缶に酢酸ビニル(c)45.6部とメタノール9.1部を仕込み、系内をかくはんしながら窒素気流下に昇温し、60℃になったところでアソイソブチロニトリルを酢酸ビニル(c)に対し0.088モル%の量加え、以後この温度で上記で得た化合物(a)の50%メタノール溶液5.6部を6時間かけて滴下しながら重合を行い、滴下終了後さらに30分間重合反応を続行した。酢酸ビニル(c)の重合率は66.9%であり、化合物(a)の重合率はほぼ100%であった。

【0080】反応終了後反応液にメタノール蒸気を吹込んで未反応のモノマーを除去し、共重合体のメタノール溶液を得た。

【0081】この溶液をメタノールで希釈して濃度を40%に調整してニーダーに仕込み、溶液温度を35℃に保ちながら水酸化ナトリウムを加えて中和した。これにさらに水酸化ナトリウムをポリマー中の酢酸ビニル単位に対し20ミリモル加えて混練した。ケン化反応進行と共にケン化物が析出し、ついにはスラリー状となった。このスラリーをろ過し、メタノールでよく洗浄して熱風乾燥器中で乾燥し、白色粉末状のポリビニルアルコール系ポリマーを得た。

【0082】得られたポリマーをソックスレー抽出器を用いてメタノールで抽出洗浄し、化合物(a)による変性度をNMRで分析した結果、変性度は2.4モル%であることが判明した。また、酢酸ビニル単位のケン化度をIRで分析した結果、ケン化度は93モル%であることが判明した。なお、このポリマーのB型粘度計による4%水溶液の粘度は30cps/20℃であった。

【0083】製造例2~4および6(参考例)、製造例5(実施例)、比較例1~2

表1に示した条件で、エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルの製造、得られたモノエステルと酢酸ビニルとの共重合、得られた共重合体のケン化を行った。条件および結果を表1に示す。製造例1の場合についても再度この表に示す。

【0084】

【表1】

|            | エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル |           |       | 酢ビとの重合  |          | ケン化<br>触媒<br>m-mol | ポリビニルアルコール |             |          |              |              |             |
|------------|----------------------|-----------|-------|---------|----------|--------------------|------------|-------------|----------|--------------|--------------|-------------|
|            | 酸                    | アルコ<br>ール | 触媒    | 温度<br>℃ | 時間<br>hr |                    | 反応<br>率%   | a仕込<br>mol% | 重合率<br>% | A変性<br>度mol% | ケン化<br>度mol% | 4%結<br>度cps |
| 製造例1 (参考例) | MAN                  | alc-1     | 硫酸    | 80      | 6        | 100                | 3          | 66.9        | 20       | 2.4          | 98           | 30          |
| 製造例2 (参考例) | MA                   | alc-2     | 硫酸    | 110     | 5        | 80                 | 3          | 70.0        | 25       | 2.5          | 98           | 35          |
| 製造例3 (参考例) | MAN                  | alc-3     | 硫酸    | 100     | 6        | 80                 | 3          | 65.8        | 30       | 2.9          | 80           | 22          |
| 製造例4 (参考例) | MAN                  | alc-1     | 硫酸    | 80      | 6        | 100                | 10         | 60.8        | 30       | 8.0          | 82           | 15          |
| 製造例5 (実施例) | IA                   | alc-4     | p-T S | 120     | 6        | 75                 | 7          | 80.3        | 25       | 5.8          | 87           | 23          |
| 製造例6 (参考例) | FA                   | alc-5     | リン酸   | 80      | 6        | 80                 | 1          | 70.1        | 20       | 0.5          | 85           | 20          |
| 比較例1       | MAN                  | alc-6     | —     | 60      | 4        | 100                | 5          | 70.0        | 25       | 0            | 98           | 28          |
| 比較例2       | MAN                  | alc-7     | —     | 60      | 3        | 100                | 10         | 73.0        | 20       | 0            | 83           | 30          |

## 【0085】紙の表面サイズ剤

## サイズ剤例1～3

上記製造例により得られたポリビニルアルコール系ポリマーの紙の表面サイズ剤としての適性をみるため、それぞれ上記製造例1ないし製造例3で得られたポリマーの4%水溶液を用いて坪量60g/m<sup>2</sup>の上質紙に表面サイズを行った。装置としては、熊谷理機株式会社製のサイズプレス機を用い、乾燥は110℃、1分の条件で行った。

## 【0086】塗工紙の吸油度、透気度、ステキヒトサイ

## アルコールの欄中

alc-1 は、ジノン-アミカルカルビノール  
alc-3 は、ジインプロカルビノール  
alc-5 は、1,1-ジメチル-2-フェニルエタノール  
alc-7 は、メチルアルコール  
alc-2 は、2-オクタノール  
alc-4 は、ジメチルカルビノール  
alc-6 は、2-エチルヘキシルアルコール

a は、重合反応に際し酢酸ビニルと共に仕込んだエチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル  
A は、ポリビニルアルコール系ポリマー中のエチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単位  
酸の欄中、MANは無水マレイン酸、MAはマレイン酸、IAはイタコン酸、FAはフマル酸  
触媒の欄中、p-TSはパラトルエンスルホン酸

ズ度の測定結果を表2に示す。なお、製造例4、製造例5（実施例）、製造例6の場合も、製造例1～3の場合と概ね同等の結果が得られた。

## 【0087】対照例1～3

対照例として、上述の比較例1で製造したポリマー（対照例1）、従来紙の表面サイズ剤として汎用されているマレイン酸モノメチルエステル酢酸ビニル共重合体ケン化物（変性度3モル%、ケン化度93モル%、なおメチルエステルはケン化反応時にほぼ全て離脱している）（対照例2）、パーサチック酸ビニルマレイン酸酢

酸ビニル共重合体ケン化物（変性度はパーサチック酸ビニル 2.7モル%、マレイン酸 2.7モル%、ケン化度92モル%）（対照例3）についても同様の試験を行った。

結果を表2に併せて示す。

【0088】

【表2】

|                        | サイズ剤例（参考例） |      |      | 対 照 例 |      |      |
|------------------------|------------|------|------|-------|------|------|
|                        | 1          | 2    | 3    | 1     | 2    | 3 *  |
| 着量 (g/m <sup>2</sup> ) | 0.93       | 0.98 | 0.95 | 1.02  | 0.89 | 0.83 |
| 吸油度 (sec)              | 34         | 32   | 38   | 14    | 18   | 25   |
| 透気度 (sec)              | 330        | 340  | 370  | 55    | 60   | 265  |
| ステキヒトサイズ度 (sec)        | 23         | 21   | 23   | 14    | 17   | 18   |

\* 対照例3の表面サイズ剤は粘度が高く、また塗工時の発泡が多い。

注1. 吸油度は、JIS P8130による。ただしポリブテンの代りに粘度校正用鉱油JS-50を使用。

2. 透気度は、JIS P8117による。

3. ステキヒトサイズ度は、JIS P8122による。

【0089】表2からも、製造例で得たポリビニルアルコール系ポリマーは、良好な表面サイズ性を有するだけでなく、従来の紙の表面サイズ剤に比し、吸油度および透気度が格段に向上していることがわかる。

【0090】乳化安定剤適性

乳化剤例1～3

ポリビニルアルコール系ポリマーの分散安定剤としての適性をみるため、それぞれ上記製造例1ないし製造例3で得られたポリマーを用いて以下に述べるようにアクリル酸ブチルの乳化重合を行った。

【0091】還流冷却器、滴下ロート、温度計、かくはん器を備えた容積500ccのガラス製重合器に表3に示す上記製造例1ないし製造例3で得られたポリマーの4.0%水溶液150部、pH調整剤として第二リン酸ナトリウムの10%水溶液5部を加え、200rpmの速度で回転しながら、内温を65℃に昇温した。

【0092】次にアクリル酸ブチル9部および過硫酸カリウムの4%水溶液1.25部を加え、乳化重合を開始した。初期重合を35分間行い、その後重合器の内温を70℃に調節しながら、4時間にわたってアクリル酸ブチル81部を連続的に滴下し、また過硫酸カリウムの4%水溶液5部を2回に分割して仕込み、乳化重合を続けた。内温を75℃に保ち、1時間熟成反応を行い、その後残量モノマーを追いついてポリアクリル酸ブチルのエマルジョンを得た。

【0093】得られたエマルジョンの諸性質の測定結果を表3に示す。なお、製造例4、製造例5（実施例）、製造例6の場合も、製造例1～3の場合と概ね同等の結果が得られた。

【0094】対照例4

前記懸濁剤に代えてノニオン界面活性剤（日本油脂株式会社製ニッサンノニオンP-230）2.7gとアニオン界面活性剤（日本油脂株式会社製ニッサントラックスH-45）0.8gとを併用した以外は、乳化剤例1～3と

同様にして実験を行った。結果を表3に併せて示す。

【0095】

【表3】

|         | 乳 化 剤 例 |   |   | 対 照 例 |
|---------|---------|---|---|-------|
|         | 1       | 2 | 3 | 4     |
| 放置安定性   | A       | A | A | E     |
| 凍結融解安定性 | A       | A | A | E     |
| 希釈安定性   | A       | A | A | E     |

【0096】注

1. 放置安定性は、エマルジョン約50gを温度60℃に保った恒温器に5日間連続放置した後、3時間放冷し、かきまぜて外観の状態を観察し、全く変化がないものをA、エマルジョン破壊があるものをEとし、その間をB、C、Dの3段階に分けて評価した。

2. 凍結融解安定性は、エマルジョン約50gを温度-15℃に16時間保ち、次に恒温水槽中で30℃で1時間放置した後、ガラス棒でかきまぜて外観の状態を観察し、全く変化がないものをA、エマルジョン破壊があるものをEとし、その間をB、C、Dの3段階に分けて評価した。

3. 希釈安定性は、樹脂分が3%になるように蒸留水を加えて希釈し、これを内径7mm、長さ1mのガラス管に入れて密栓し、24時間放置後の上澄液（上層）の深さおよび管底に沈降した層（下層）の深さを観察し、安定性がすぐれているものから順にA、B、C、D、Eで評価した。

【0097】表3からも、製造例で得たポリビニルアルコール系ポリマーは、従来の乳化剤に比し、放置安定性、凍結融解安定性、希釈安定性が顕著に向上していることがわかる。

【0098】懸濁安定剤適性

懸濁剤例1～3

ポリビニルアルコール系ポリマーの分散安定剤としての適性をみるため、上記製造例1ないし製造例3で得られたポリマーを用いて以下に述べるように塩化ビニルの懸濁重合を行った。

【0099】かくはん器を備えたオートクレーブ中に塩化ビニルモノマー100部、水150部、上記ポリマーからなる分散安定剤0.1部およびラウロイルパーオキサイド0.2部を仕込み、回転数400rpmでかくはんしながら温度60℃にて懸濁重合を行った。

【0100】得られたポリ塩化ビニル粒子の性能を表4に示す。なお、製造例4、製造例5（実施例）、製造例6の場合も、製造例1～3の場合と概ね同等の結果が得られた。

#### 【0101】対照例5

従来塩化ビニルの分散安定剤として汎用されている部分ケン化ポリビニルアルコール（酢酸ビニル成分のケン化度80.5モル%）を用いた以外は懸濁剤例1～3と同様にして実験を行った。結果を表4に併せて示す。

#### 【0102】

【表4】

|         | 懸濁剤例 |      |      | 対照例  |
|---------|------|------|------|------|
|         | 1    | 2    | 3    | 5    |
| 空隙率     | 0.35 | 0.37 | 0.38 | 0.26 |
| 粗大粒子含有率 | 0.0  | 0.1  | 0.0  | 1.6  |
| フィッシュアイ | 23   | 21   | 25   | 315  |
| 可塑剤吸収性  | A    | A    | A    | C    |

#### 【0103】注

1. 空隙率の単位は、cc/g。
2. 粗大粒子含有率は、JIS標準ふるい40メッシュふるい上げ割合（%）。
3. フィッシュアイは、100cm<sup>2</sup>あたりのフィッシュアイの個数。
4. 可塑剤吸収性は、ポリ塩化ビニル6部とジオクチルフタレート4部の混合物の乾燥点までの時間をブラベンダーにて測定したもの。3分以内をA、3～5分をB、5～10分をCと判定した。

【0104】表4からも、製造例で得たポリビニルアルコール系ポリマーは、従来の分散安定剤に比し、空隙率、粒度分布、可塑剤吸収性が顕著に向上していることがわかる。

#### 【0105】

【発明の効果】本発明のポリビニルアルコール系ポリマーにおいては、ポリマー中に特定のイタコン酸モノエステル単位（A）が導入されているため、ポリマー中に疎水性基とカルボキシル基とを併せ有しており、このポリマーを紙の表面サイズ剤として用いたときは従来の表面サイズ剤に比し透気度、吸油度が格段にすぐれており、またこのポリマーをビニル化合物の乳化重合時または懸濁重合時に使用する分散安定剤として用いたときは従来の分散安定剤に比しより一層分散安定効果がすぐれている。また、これらの用途に限らず、広範な用途が期待できる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**